

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Мудинова Хайридина Гуломовича на тему «Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия

Актуальность темы исследования. Известно, что большинство химических процессов проводятся в растворах. Использование неводных и смешанных растворителей открывает новые перспективы для решения многих теоретических и прикладных задач в аналитической, физической, координационной химии и химической технологии. К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по термодинамике реакций комплексообразования ионов ряда металлов с серу и азотсодержащими лигандами в водно-органических растворителях. К вышесказанному нужно добавить, что одним из значительных достижений современной координационной химии является синтез и изучение термодинамических свойств ионов переходных металлов с азотсодержащими гетероциклами из числа 1,2,4-триазолов. Введение в молекулу триазола серусодержащих заместителей изменяет её координационную ёмкость, позволяет получить на их основе как моно, так и димерные комплексные соединения, а также открывает широкие возможности практического приложения комплексов.

В научной литературе имеются отдельные сведения о синтезе и строении комплексных соединений серебра (I) с 1,2,4-триазолом, что касается исследования комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолом(ТР) и 1,2,4-триазолтиолом-5(ТТ) в водных и водно-органических растворах, установление устойчивости комплексов их термодинамических свойств то такие исследования единичны, что не даёт возможность устанавливать закономерности протекания реакций комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолами как в водных так и водно-органических

растворах. Изучение комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолами актуально и с точки зрения электро и биокоординационной химии, поскольку позволяет произвести поиск новых электролитов серебрения и биологически активных соединений серебра. Всё вышесказанное и предопределило целенаправленное исследование процесса комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) в водных и водно-органических растворах, установление устойчивости образующихся комплексов, способа координации лигандов к серебру(I).

Цели и задачи исследования. Цель работы состояла в синтезе и исследовании комплексообразования Ag(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5, определении устойчивости и термодинамических функций образующихся комплексов, установлении влияния природы металла, органического лиганда и состава водно-органического раствора на состав и устойчивость образующихся комплексов.

Для достижения поставленной цели нужно было решить следующие задачи:

- установить характер комплексообразования и число комплексных частиц образующихся в системе Ag^+ -1,2,4-триазол (1,2,4-триазолтиол-5)- $\text{H}_2\text{O}(\text{S})$;
- провести количественную оценку устойчивости комплексных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5);
- рассчитать термодинамические характеристики образования комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5);
- установить изменение в величинах констант устойчивости комплексов серебра(I) от природы лиганда, ионной силы, температуры и состава водно-органического раствора;
- разработать методики синтеза новых координационных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) с привлечением данных диаграмм распределения в водных растворах. Установить состав и определить способ координации лигандов в полученных комплексах.

Структура, содержание и объём работы

Диссертационная работа Муудинова Хайриддина Гуломовича на тему «Комплексообразование серебра (I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом», посвящена изучению процесса комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом, установлению влияния природы органического лиганда, температуры и содержания неводного растворителя на термодинамические характеристики образующихся комплексов, а также разработке оптимальных методик синтеза новых координационных соединений серебра (I) с указанными лигандами и изучении их физико-химических свойств.

Диссертационная работа Муудинова Х.Г. состоит из введения, 4 глав и выводов, изложена на 135 страницах компьютерного набора, иллюстрирована 25 рисунками и содержит 37 таблиц. Список литературы включает 131 наименование.

Во **введении** обоснованы актуальность и значимость поставленной задачи, сформулированы цели научной работы, отражена научная новизна и практическая значимость, описана структура диссертации, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор, который посвящен исследованию комплексных соединений переходных металлов с производными триазола, а также сведения об устойчивости комплексов серебра с органическими лигандами в водных и водно-органических растворах. Из литературных данных по комплексообразованию серебра(I) с органическими лигандами в водно-органических растворах сделан вывод, что этот процесс изучен в основном для производных тиомочевины, тиосемикарбазида и некоторых аминов. При этом показано влияние природы металла, органического лиганда, температуры и состава водно-органического растворителя на устойчивость комплексов. Вместе с тем выявление закономерности по влиянию заместителя в молекуле органического лиганда, а также состава и природы растворителя на устойчивость и

термодинамические характеристики комплексов неоднозначны, а в некоторых случаях являются противоречивы. Анализ литературы показал, что способ координации 1,2,4-триазола и его производных к ионам переходных металлов зависит не только от природы металла-комплексообразователя и органического лиганда, но и от среды раствора в которой проводятся синтезы. Появление в молекуле 1,2,4-триазола заместителей, проявляющих донорные свойства очень сильно влияет на её координационную способность.

Во второй главе приводятся разработанные методики синтеза комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5, данные элементного анализа синтезированных координационных соединений, методики исследования комплексов Ag(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом в растворе и твердом виде, приборы и оборудования, которые использовались для исследования физико-химических свойств синтезированных соединений, а также методика проведения потенциометрического титрования и расчетные формулы для определения равновесной концентрации 1,2,4-триазола (1,2,4-триазолтиола) и общих констант устойчивости образующихся комплексов.

В третьей главе представлены данные по исследованию процесса комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 при различных температурах. На основании проведённых исследований автор работы приходит к заключению, что серебро(I) с 1,2,4-триазолом как в водных, так и водно-органических растворах реагирует ступенчато. Для всех комплексных форм, образующихся в изученной системе в водных и водно-органических растворителях определены общие константы устойчивости. Установлено, что с возрастанием температуры и ионной силы раствора устойчивость комплексов уменьшается. Показано, что устойчивость 1,2,4-триазолтиольных комплексов намного превышает устойчивость 1,2,4-триазольных, что связано со способом координации этих

органических лигандов с серебром(I). Показано, что устойчивость комплексов с возрастанием ДМФА и ДМСО в составе водно-органического раствора уменьшается, а в водно-спиртовых растворах проходит через минимум. Определены термодинамические функции комплексообразования серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) и выявлены вклады энтальпийной и энтропийной составляющих в самопроизвольное протекание реакций комплексообразования.

В четвертой главе описаны результаты эксперимента по синтезу новых координационных соединений Ag(I) и обсуждение результатов по физико-химическому исследованию синтезированных комплексов. На основе данных элементного анализа, установлены формулы синтезированных комплексов. Исходя из формульной массы, рассчитана молярная концентрация и измерена электрическая проводимость комплексов. Сравнение значений измеренной проводимости с литературными данными позволили отнести их к тому или иному типу электролита. ИК-спектроскопическим методом доказано, что молекула 1,2,4-триазола координируется с серебром(I) посредством атома азота, находящегося в положении 4-триазольного кольца, а молекула 1,2,4-триазолтиола-5 посредством атома серы.

Научно и практическая значимость работы

Впервые разработаны условия синтеза 11 новых координационных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5. Показано, что в отличие от 1,2,4-триазола, молекула 1,2,4-триазолтиола-5 взаимодействует с малорастворимыми галогенидами и роданидом серебра, образуя комплексные соединения. Полученные комплексы изучены современными физико-химическими методами исследования. Методом потенциометрического титрования установлено, что серебро(I) с 1,2,4-триазолом как в водных, так и водно-органических растворах реагирует ступенчато. Установлено, что с возрастанием температуры и ионной силы раствора устойчивость

комплексов уменьшается. Показано, что устойчивость 1,2,4-триазолтиольных комплексов намного превышает устойчивость 1,2,4-триазольных, что связано со способом координации этих органических лигандов с серебром(I). Предложенные методики синтеза комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолами имеют общий характер и могут быть использованы другими исследователями, работающими в области координационной химии. Полученные в работе данные о количественных характеристиках соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолами расширяют знания по химии координационных соединений серебра и могут быть использованы в технологической, аналитической и препаративной практике, а также в лекционных курсах по координационной химии. Новые данные, полученные в работе, могут быть использованы в качестве справочного материала, а также рекомендованы для термодинамических баз данных.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют основному содержанию диссертационной работы.

Достоверность результатов работы обеспечена применением совокупности современных физико-химических методов исследования: потенциометрии, кондуктометрии, ИК-спектроскопии, рентгенографии, дериватографии и различных методов химического анализа. Выводы базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументировано обоснованы.

Личное участие автора состояло в поиске и анализе научной литературы по теме диссертации, постановке задач исследования, методов их решения, подготовке и проведении экспериментов, анализе и обобщении полученных результатов эксперимента.

Полученные диссертантом результаты прошли достаточно хорошую апробацию на ряде Международных, всесоюзных, региональных, республиканских и внутривузовских симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 4 статей которые опубликованы в

журналах, рекомендуемых ВАК Российской Федерации, 10 тезисов международных и республиканских конференций.

Таким образом, представленная Мудинова Х.Г., диссертационная работа является законченным научным исследованием, которое вносит существенный вклад в координационную химию.

В месте с тем при чтении диссертации и автореферата возникли некоторые вопросы и замечания:

1. Известно, что как серебро, так и его соединения имеют широкое применение в различных областях науки. Было бы хорошо в литературе диссертации один подраздел посвятить аспектом применения соединений серебра.
2. В диссертации используемые органические лиганды приводятся в сокращённом (ТР, ТТ) виде, а в некоторых таблицах диссертации эти органические лиганды обозначаются через L (стр.45,46,47,81 и т.д.). В этой связи при интерпретации некоторых результатов в диссертации возникают некоторые трудности.
3. В диссертации не приведена, при какой рН раствора проводятся исследования. Так как используемые органические лиганды в зависимости от среды могут находиться как в нейтральном, так и в виде иона.
4. Было бы хорошо, если автор диссертации высказывал предложения по перспективе дальнейших исследований этих интересных координационных соединений и отразит перспективу дальнейших исследований комплексных соединений серебра с 1,2,4-триазолами в выводах.
5. Непонятно, почему только для трех комплексов серебра (I) приведены рентгенографические исследования?
6. В автореферате (стр.14. табл.6.), и диссертации (стр.70. табл.20.) указывается, что «при переходе от воды к водно-

диметилсульфоксидным растворам устойчивость как монозамещенного, так и бизамещенного комплекса уменьшается, кроме того в воде образуются три комплексные частицы, а в растворе $\text{H}_2\text{O}+\text{ДМСО}$ разного состава только две комплексные формы.

7. В тексте диссертации и автореферате встречаются технические и грамматические ошибки.

Отмеченные недостатки не умаляют научной и практической ценности диссертационного исследования, не снижают его актуальность и грамотно аргументированы.

Общая оценка работы. Диссертационная работа Муудинова Х.Г. представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком экспериментальном уровне. Полученные данные обобщены на высоком теоретическом уровне. В работе решена важная задача в области неорганической химии. Полученные диссертантом экспериментальные и теоретические результаты представляют собой решение важной научно-практической проблемы, вносящей существенный вклад в развитие представлений о процессах комплексообразования.

Содержание диссертационной работы «Комплексообразование серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом» соответствует паспорту специальности 02.00.01 - неорганическая химия: -фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии (П.1.). - установление характера комплексообразования и числа комплексных частиц образующихся в системе $\text{Ag}^+-1,2,4\text{-триазол (1,2,4-триазолтиол-5)- H}_2\text{O(S)}$, где S- водно-органический раствор методом потенциометрического титрования; проведена количественная оценка устойчивости комплексных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) методом Ледена и нелинейным методом наименьших квадратов; рассчитаны термодинамические характеристики образования комплексов серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5.

-дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами (П.2.)- разработаны методики синтеза новых координационных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолом (1,2,4-триазолтиолом-5) с привлечением данных диаграмм распределения в водных растворах. Установлен состав и определён способ координации лигандов в полученных комплексах.

-взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений (П.5)- в процессе проведенных исследований разработаны методики синтеза одиннадцати новых координационных соединений серебра(I) с 1,2,4-триазолами, состав и строение, которых установлены современными физико-химическими методами. Показано, что малорастворимые галогениды серебра при взаимодействии с 1,2,4-триазолтиолом-5 переходят в раствор с образованием новых ацидокомплексов. ИК-спектроскопическим методом доказано, что молекула 1,2,4-триазола координируется с серебром(I) посредством атома азота, находящегося в положении 4-триазольного кольца, а молекула 1,2,4-триазолтиола-5 посредством атома серы.

-процессы комплексообразования и реакционная способность координационных соединений, реакции координированных лигандов (П.7.)- методом потенциометрического титрования исследован процесс комплексообразования Ag(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-триазолтиолом-5 в водных и водно-органических растворах; установлено, что серебро(I) с 1,2,4-триазолом как в водных, так и водно-органических растворах реагирует ступенчато. Для всех комплексных форм, образующихся в системах Ag^+ -триазол (1,2,4-триазолтиол-5)- $\text{H}_2\text{O(S)}$, определены общие константы устойчивости.

Представленный в работе обширный, экспериментальный и теоретический материал даёт основание утверждать, что диссертационная работа на тему: «Комплексообразование серебра(I) с 1,2,4-триазолом и 1,2,4-

триазолтиолом» отвечает требованиям «Положение о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, а её автор, **Мудинов Хайридин Гуломович** достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01-неорганическая химия.

**Официальный оппонент зав. кафедрой
фармацевтической и токсикологической химии
Таджикского государственного медицинского университета
им. Абуали ибни Сино, доктор химических наук,
доцент, по специальности 02.00.04. –
физическая химия**

Раджабов Умарали

Почтовый адрес: 734003, Республики Таджикистан,
г. Душанбе, пр. Рудаки 139, Тел.: +992 37 2244583.
E-mail: somona@tajmedun.tj, Тел.: +992 44 600-36-19

Подлинность подписи заведующего кафедрой фармацевтической и токсикологической химии Таджикского медицинского университета имени Абуали ибни Сино, д.х.н., доцент, **Раджабова Умарали** заверяю



Подпись *Раджабова У.*
ЗАВЕРЯЮ: *Раджабов*
Нач. отд. кадров
"23" 04 2019